

＜資料＞マイクロディフラクトメータによる微小領域の構造解析

| | |
|-----|--|
| 著者 | 早稲田 嘉夫, 松原 英一郎, 斎藤 武男 |
| 雑誌名 | 東北大学選鉱製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University |
| 巻 | 41 |
| 号 | 2 |
| ページ | 185-192 |
| 発行年 | 1986-03-25 |
| URL | http://hdl.handle.net/10097/32886 |

マイクロディフラクトメータによる 微小領域の構造解析†

早稲田嘉夫* 松原英一郎* 斎藤 武男**

Structural Analysis of a Micro Area in a Sample by a Microdiffractometer.

By Yoshio WASEDA, Eiichiro MATSUBARA and Takeo SAITO.

1. は じ め に

X線マイクロアナライザなどの分析機器は、近年エネルギー分析可能な半導体検出器の導入あるいはマイクロコンピュータの付加により、複雑な化学形態で産する鉱物鉱石は勿論、合金中の非金属介在物、製錬排出物など選鉱・製錬に係わる各種物質の同定、とくに微小領域の元素分析に画期的な進歩をもたらしている¹⁾。一方 Bragg-Brentano 集中法を用いたX線ディフラクトメータもオーソドックスな実験手段として、各種資料の同定分析や定量分析などに広く利用されている²⁾。しかしX線マイクロアナライザは微小領域の元素分析が主体であり、試料局部の構造解析を行う直接法として利用できない。また通常のX線ディフラクトメータは試料全体の構造解析を目的として作られた実験機器で回折X線の一部しか利用しない機構のため、X線照射領域を小さくすると回折に寄与する結晶粒が減少して構造解析に必要な情報が得難い。従来、微小焦点X線発生装置とラウエカメラを組み合わせたなど、いわゆるカメラ法が利用されてきた²⁾。しかしX線照射領域を微小部に集中させればさせるほど回折に寄与する結晶粒の数が減少することから、これらのカメラ法の回折像はデバイリングにならず、しばしば放射状の斑点としてのみ観測されデータは得られても解析不能な場合が多い。このような研究隘路を克服する実験装置としてマイクロディフラクトメータが理学電機㈱により開発された***。

本報では本研究所に導入設置されたマイクロディフラクトメータにマイクロコンピュータを新たに付加し、出力システムならびにデータ解析法の改良を実施したので、その概要と応用例について述べる。

2. マイクロディフラクトメータの基本構成と特徴

マイクロディフラクトメータは、試料から放出された円錐状の回折X線がX線光軸と垂直な平面上で構成するデバイリング全体をリング状受光スリットを用いて同時に測定することにより、微小領域からの回折X線を効率よく検出するように工夫された特殊装置である。なお通常のディフラクトメータはデバイリングの一部を検出するのみであるがX線照射領域を $10 \times 15 \text{mm}^2$ 程度にとり十分な回折体積を有するので構造解析に必要な検出感度を保つことができる。X線の照射

†昭和60年11月7日受理

*東北大学選鉱製錬研究所

**東北大学大学院工学研究科

***理学電機㈱：特許番号 35834 (1975)。

1) たとえば、内山 郁、渡辺 融、紀本静雄：X線マイクロアナライザ，日刊工業新聞社（1972）。

2) たとえば、Cullity, B.D.: *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd Edition, Addison-Wesley Pub. Co. Inc., Reading (1978)。

領域は $10\mu\text{m}\phi$, $30\mu\text{m}\phi$ および $100\mu\text{m}\phi$ のコリメータが準備されているので, 目的に応じ選択して使用する. 一方回折モードは箔片かブロック状かなど試料の形状により反射法ならびに透過法を採用する. マイクロディフラクトメータの基本光学系を Fig.1 に, 本研究所局所構造解析室に設置された装置の概観を Fig.2 に示す. 反射法ならびに透過法いずれの場合もリング状受光スリ

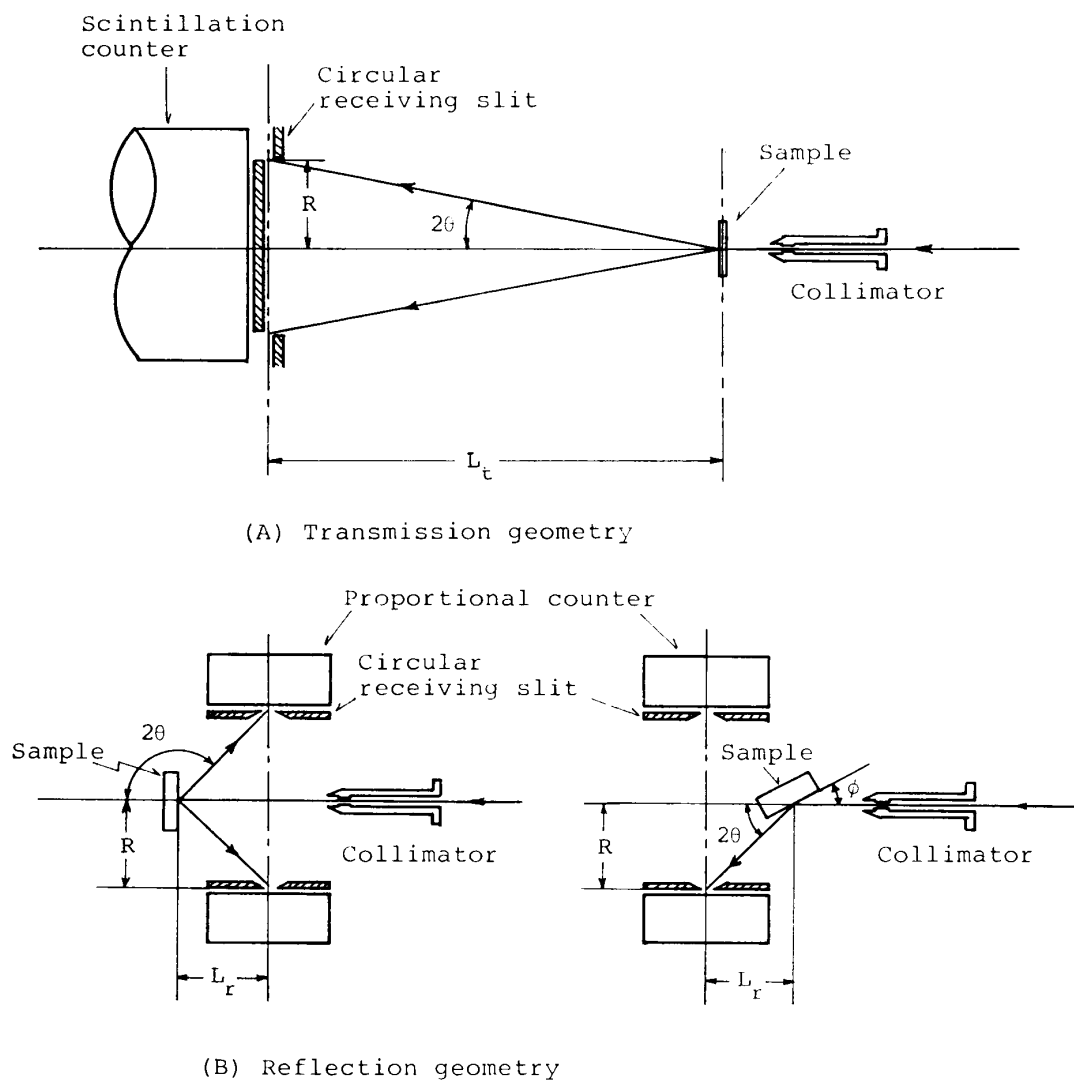
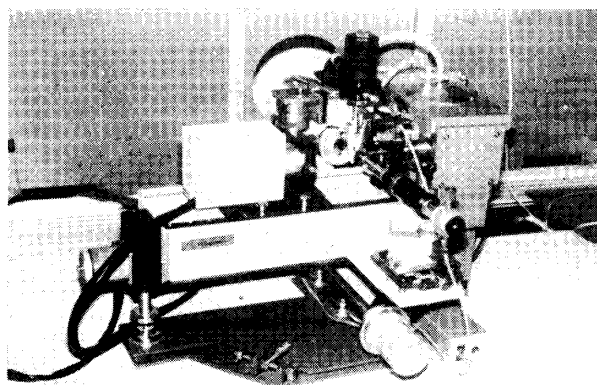
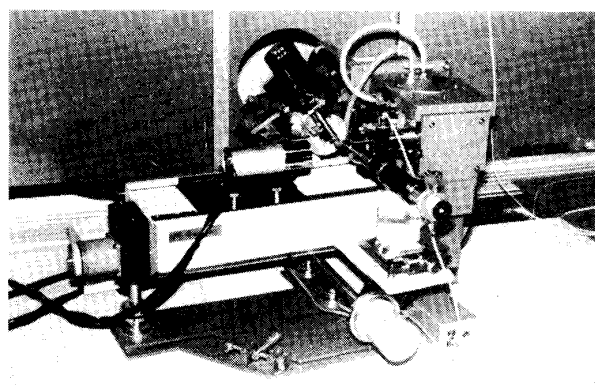


Fig.1 Schematic diagram of diffraction geometry for a microdiffractometer.



(A) Transmission geometry



(B) Reflection geometry

Fig.2 Close up view of a microdiffractometer (Rigaku Co. Ltd. Japan) set at SENKEN, Tohoku University.

ットは入射X線光軸を中心とした同心円の位置に配置され、回折角(2θ)は次式の関係を利用して、リング状受光スリットと計数管とを同時に入射X線光軸に沿って走査することにより検出する機構となっている。

$$2\theta = \tan^{-1} \frac{R}{L_i} \quad (i=r \text{ or } t) \quad (1)$$

ここで L は試料からリング状受光スリットまでの距離、 R はデバイリング半径、 r および t はそれぞれ反射法および透過法を表わす。回折角(2θ)の走査範囲は機械的構造上の制約から反射法の場合 $2\theta=30\sim150^\circ$ 、透過法の場合、 $2\theta=5\sim60^\circ$ となっているので、構造解析に必要な数の回折線を得るためには試料によって用いるX線の波長を適宜選択する必要がある。一般に反射法では $\text{Cr-K}\alpha$ 線、透過法では $\text{Mo-K}\alpha$ 線が利用される。また計数管は反射法の場合ドーナツ状中空筒の Kr ガス封入型比例計数管を、透過法の場合有効直径が約5cmの NaI シンチレーションカウンタを利用する機構となっている。なお Fig. 2 から明らかなように、試料中の目的とする微小領域とX線光軸を一致させる補助設備として60倍と200倍の光学顕微鏡が付属している。したがってあらかじめセッティング治具を用いてX線光軸と顕微鏡光軸を合わせておき、試料(目的とする領域)を顕微鏡光軸に一致させればよい。ただし試料中の微小領域の選択は少々困難であることも多いので、あらかじめ試料にマーカーをつけ光学顕微鏡写真撮影などにより周囲の組織との関係やマーカーとの関係を十分把握しておくことが望ましい。

上記機構を有するマイクロディフラクトメータは、数 μg 程度の微量試料あるいは試料内任意の微小領域(X線照射領域として $30\sim100\mu\text{m}\phi$ 程度)からのX線散乱強度を回折角の関数として、良好な検出感度で得ることができる。本装置の主な特徴を整理すると以下の通りである。

(1) 試料より放出された回折X線全体を利用できるので、微量試料あるいは微小領域の測定に対して、通常のディフラクトメータに比べ約100倍の計数強度を保持できる。

(2) 回折に寄与する結晶粒子が減少し回折像がデバイリングにならず放射状の斑点として現われるような微小領域についても、リング状受光スリットを用い回折線全体を同時測定する機構を有するので、構造解析に必要なパターンとしてのX線散乱強度と回折角のデータが得られる。

(3) 集合組織や晶癖を有する部分が混在するような試料の場合でも、その影響は同一の回折円錐上に現われる。したがってその影響はリング状受光スリットにより平均化されるため、回折線の相対強度比に及ぼす集合組織などの影響が減少され、同定分析に有効な情報を得やすい。

3. データ出力システムならびにデータ解析法の改良

本研究所に既設のマイクロディフラクトメータは前述の特徴を具備しているものの、測定結果を単にチャート紙上に出力する機構になっており、得られたデータ解析を有効かつ迅速に行うには必ずしも十分ではない。そこで昭和59年度予算で新設されたX線構造解析装置*と連結させ、データ解析の効率化をはかり、既設マイクロディフラクトメータの機能アップを試みた。改良の主な点は次のとおりである。

(1) マイクロディフラクトメータの出力をインターフェイス(IC8255AC-5)を2個搭載したI/Oボードを通してマイクロコンピュータ(NEC9801E)によって読みとり、ASCII形式で8インチフロッピーディスクに格納する。

(2) ASCII形式のデータをBASICコンパイラを使用し、新設のX線構造解析装置のマイクロコンピュータ(オペレーティングシステム:MS-DOS)で利用可能なBinary形式のデータへ変

*昭和59年度特別設備「複雑冶金物質の局所構造解析装置」。

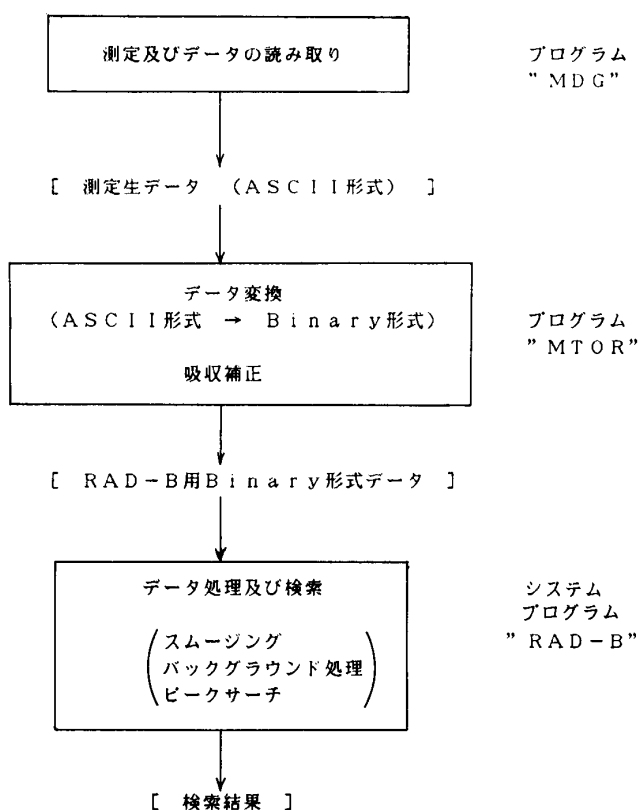


Fig.3 Flow chart of data processing for the measurement by a microdiffractometer.

換する。なおこの手順の中にマイクロディフラクトメータ固有の光学系に起因する吸収補正も実施できるようにする。

(3) 新設のX線構造解析装置に付属のソフトRAD-Bにデータを入れデータ解析を迅速化する。

今回の改良に伴う測定からデータ解析へのフローチャートをFig.3に示す。またCuの微小試片を用いてフローチャートに従って機能チェックした結果を以下に概括する。

マイクロディフラクトメータに試料をセットした後ゴニオメータのスキャンスピード、ステップ巾などをゴニオメータ制御部で、ベースライン、ウィンドウ巾などを検出部で目的に合わせて調整する。その後マイクロコンピュータ(NEC 9801E)を起動させMS-DOSに準じて書かれたソフトウェア(プログラム名:MDG)の指示に従って測定を実施する。

データは8文字プラス3文字の拡張子で

指定でき、X線散乱強度が角度の関数として記録される。このデータは書式変換用のソフトウェア(プログラム名:MTOR)により、ASCII形式からBinary形式に変換される。もちろん測定データそのものは、Fig.4に例示されるような形式でCRT上、あるいはプロトタイプで図形出力も可能である。なおFig.4の例から明らかなように、マイクロディフラクトメータを用いた測定データに認められるバックグラウンドの角度依存性は、通常のディフラクトメータの場合と異なっている。これはFig.1に示す固有の光学系に起因する吸収因子の角度依存性に主として関係しているので、精密な構造解析に際してはこの点を考慮する必要がある。MTORプログラムでは次式に従って強度補正が実施される。

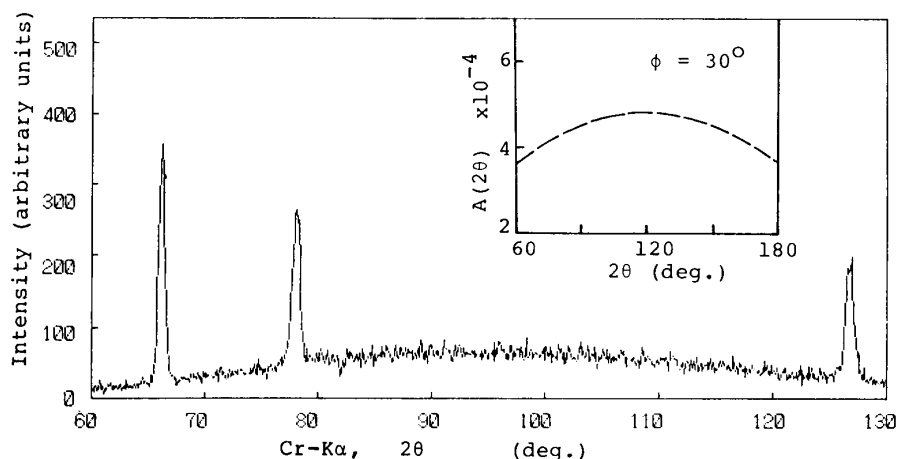


Fig.4 Example of the raw data, sample: Cu.

$$A(2\theta) = \frac{1}{\mu} \cdot \frac{\sin(2\theta - \phi)}{\sin(2\theta - \phi) + \sin\phi} \quad (\text{反射法}) \quad (2)$$

$$A(2\theta) = \frac{\exp\{-\mu + \sec(2\theta)\} - \exp(-\mu x)}{\mu\{1 - \sec(2\theta)\}} \quad (\text{透過法}) \quad (3)$$

ここで A は吸収因子, μ は試料の線吸収係数, ϕ は X 線光軸と試料面との角度, x は試料の厚さである. なお参考のため (2) 式に基づいて計算した吸収因子の一例を Fig. 4 中に合わせて示す.

MTOR プログラムで Binary 形式に変換されたデータは, 本研究所局所構造解析に新設された装置に付帯するデータ処理ソフトウェア (プログラム名: RAD-B, 理学電機㈱) に適用可能である. 今回の改良では RAD-B プログラムを使用頻度の高いルーチンのみ抜き出してデータ解析法の簡略化と迅速化をはかった. これにより吸収補正が施されたマイクロディフラクトメータの測定データはただちにスムージング, バックグラウンド処理ならびにピークサーチを実施できる. スムージングならびにバックグラウンド処理後の結果を Fig. 5 に, ピークサーチの結果を Fig. 6 に示す. これらの結果は CRT 上への表示ならびにプロトライタによる図形出力, 双方が可能である. 新設の局所構造解析装置は 10M バイトのハードディスクを備え, JCPDS 粉末回折ファイ

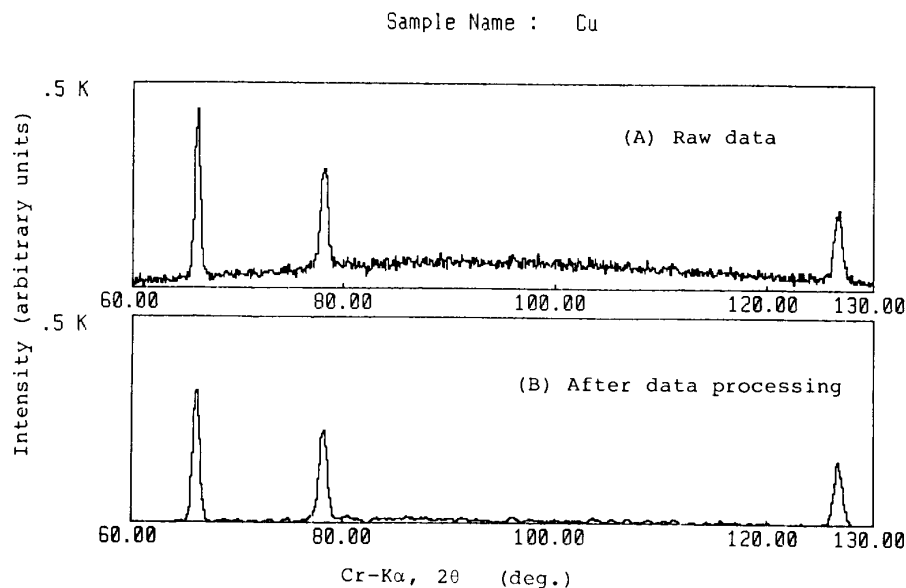


Fig. 5 Example of the data processing including absorptin correction, smoothing and background subtraction.

ル約 40,000 枚のデータが登録されている*. したがってこれらのファイルされたデータと測定データとを検索することにより, 同定作業が 5 分程度の短時間で実施できる点も本装置の特徴の 1 つである. 試料中の元素が既知であれば補助データとして入力しておけば, 検索作業はさらに短時間で実施できる. 検索を終了すると JCPDS 粉末ファイルデータから測定データと対応するカード番号が CRT 上に表示されるので, それらの候補ファイルと比較検討することにより同定分析を行なう. この例では Fig. 7 のようにファイルナンバー 40836 に登録されていた Cu 粉末のデータとよく対応することが確認された. なお (2) 式あるいは (3) 式で吸収補正をしないまま

*米国ペンシルバニア州スワースモアに本部を置く JCPDS データファイル管理財団との間に使用契約を締結した. ref. No. CD34-7005 July, 26th, 1985.

FILE NAME:CUABS2 DATE:10-20-1985 Sample Name : Cu
 TARGET/FILTER(MONOCHROI):Cr
 VOLTAGE/CURRENT: 20KV 100mA
 SLITS:RS .2 mm Collimator .1 mm
 SCAN SPEED: 4 DEG/MIN.
 STEP/SAMPLING: .1 DEG
 PRESET TIME: 1 SEC
 SMOOTHING: 15
 DIFFERENTIAL: 5
 PEAK HEIGHT: 100
 PEAK WIDTH: .1
 BACK GROUND (SAMPLING): 15
 BACK GROUND (REPEAT): 10
 OPERATOR:SAITO
 COMMENT:

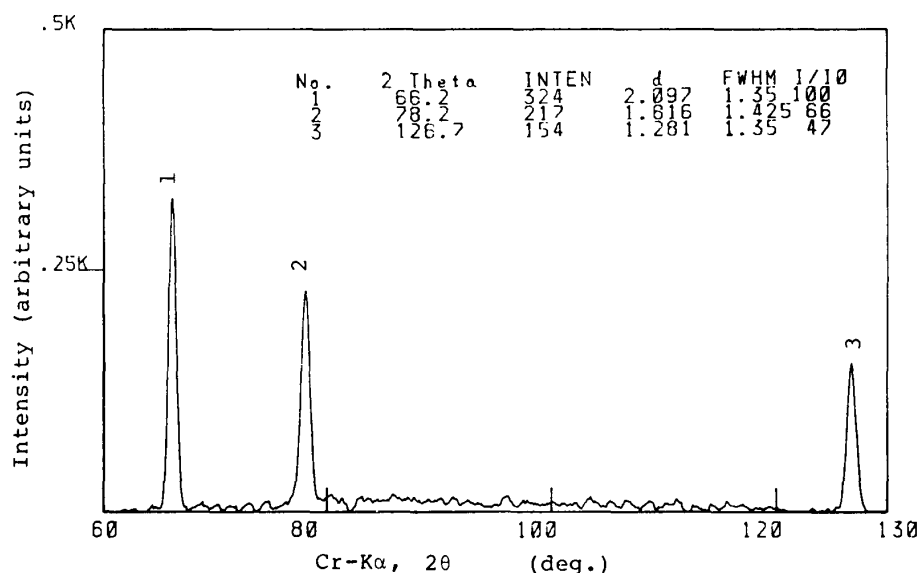


Fig. 6 Example of the data processing with peak search.

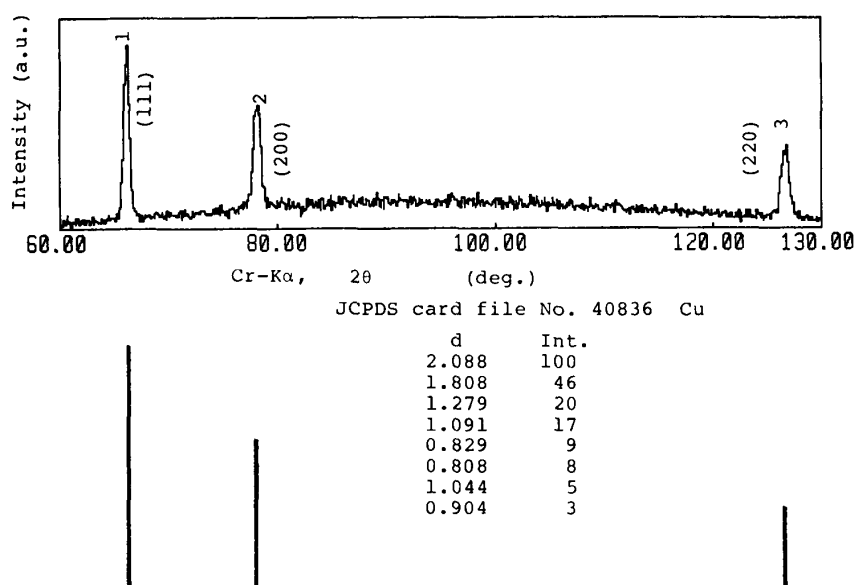


Fig. 7 Example of the data processing with a comparison of the JCPDS file information.

データ解析を実施すると、回折線のピーク強度比が不正確になるため、データ解析プロセスにおいて検索に時間を要したり不適当な候補ファイルを選ぶなどの悪影響を及ぼすので、マイクロデフракトメータによる微小領域の構造解析に際しては、この点に十分留意する必要がある。

回折線のピーク強度比の導出に関係するピーク/バックグラウンド (P/B) 値は試料によるX線の吸収に深く係わりがあり、用いるターゲットと試料を構成する元素の種類と量比に依存する。

この点について本研究所局所構造解析室において、系統的に実施した結果を整理すると次の通りである。

(1) 試料の吸収端近傍のエネルギー(波長)領域以外では、回折線の強度はターゲットの負荷が大きい程強く現われる傾向を示す。

(2) ターゲットの $K\alpha$ 線に対する試料の吸収係数が小さく、 $K\beta$ フィルターに対する試料からの蛍光X線の吸収係数が大きい程 P/B 値は大きくなる。

(3) Cr- $K\alpha$ 線は波長が長く空気による吸収の影響を受け易いので留意する必要がある。

(4) P/B は $K\beta$ フィルター法に比べ、結晶モノクロメータを使用すれば 50~100 倍近く向上する。しかし連続X線やモノクロメータバンドパスの影響により、Cu ターゲットの場合が Fe, Co あるいは Mo ターゲットに比べ効率がよい。

(5) モノクロメータを利用すると P/B 値は改善されるが絶対強度は減少するので、統計変動に伴う標準偏差を十分小さくするために測定時間を長くする必要がある。

構造解析データを迅速に遂行するための測定条件を選択する際、上記事項は参考となり得る。

4. マイクロディフラクトメータによる鉱物資料の測定例

今回の出力システムならびにデータ解析法の改良により、本研究所に設置されているマイクロディフラクトメータは微小領域の構造解析のための専用機器として機能アップが計られた。新システムの応用例として、Fig. 8 のように直径 100~200 μm 程度の析出相が認められる鉱物試料について得られた結果を Fig. 9 および Fig. 10 に示す。この結果よりマトリックスは磁硫鉄鉱(pyrrhotite= Fe_{1-x}S)、直径 200 μm 程度の析出相は磁鉄鉱(magnetite= Fe_3O_4)であることが明らかになった。なおこの構造解析プロセスはテスト測定ならびに本測定を含め約5時間で終了した。通常のディフラクトメータでは、たとえコリメータをしぼってX線照射領域を 100 μm 程度にしても、回折線が構成するデバイリングの一部しか利用できないため、析出相が磁鉄鉱であると同定し得るデータを得ることは難しい。この点でもデバイリング全体を同時に測定する機構を有するマイクロディフラクトメータの有効性が、データ処理システムの拡充と相俟って十分確認できたと考えられる。



Fig. 8 Optical micrograph of a mineral sample. grey part: pyrrhotite, dark part: magnetite.

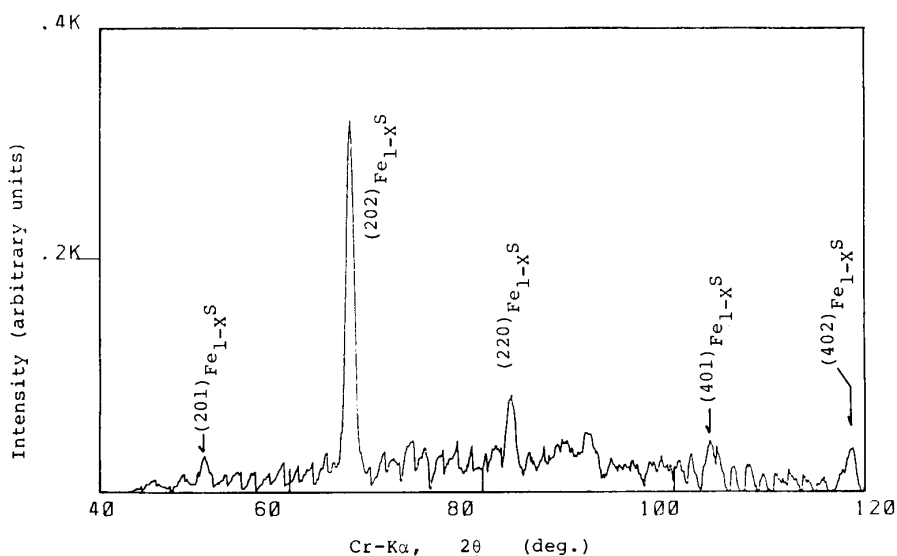


Fig. 9 Diffraction pattern of the grey part of a mineral sample in Fig. 8.

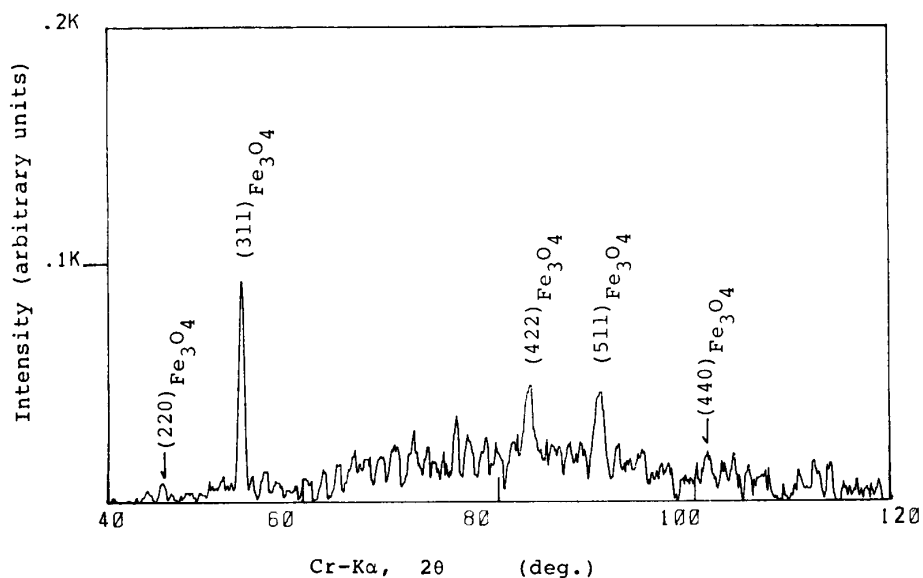


Fig. 10 Diffraction pattern of the dark part of a mineral sample in Fig. 8.

5. ま と め

微小領域の構造解析を主目的とするマイクロディフラクトメータの出力システムならびにデータ解析法の改良を実施し、その有効性を確認した。今後は本装置が選鉱および製錬に関連する各種試料の構造解析、とくに $50\sim 100\mu\text{m}\phi$ の微小領域のX線構造解析に応用され、結晶学的情報の整備に役立つことが期待される。

おわりに本装置の改良に伴うインターフェイス作製などに協力頂いた東北大学大学院工学研究科佐藤健司君、鉱物試料について協力頂いた東北大学選鉱製錬研究所鹿野新平博士ならびに北村 強技官に感謝致します。